

PCT/JP 2005/004593

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 2 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 7 0 3 8 1

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

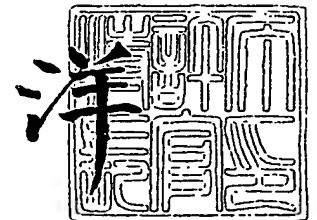
J P 2 0 0 4 - 0 7 0 3 8 1

出 願 人  
Applicant(s): 独立行政法人物質・材料研究機構

2 0 0 5 年 4 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 3 6 3 7

【書類名】 特許願  
【整理番号】 03-MS-289  
【提出日】 平成16年 3月12日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B01J 23/18  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
                            究機構内  
    【氏名】 葉 金花  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
                            究機構内  
    【氏名】 唐 軍旺  
【特許出願人】  
    【識別番号】 301023238  
    【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構  
    【代表者】 岸 輝雄  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

一般式 (I) :  $BaBi_xO_y$  (式中、 $0.5 < x < 2$ 、 $2.5 < y < 4$ ) で表される複合酸化物半導体からなる可視光応答性光触媒。

## 【請求項 2】

該可視光応答性光触媒を有害化学物質分解用を使用することを特徴とした請求項 1 記載の光触媒。

## 【請求項 3】

一般式 (I) :  $BaBi_xO_y$  (式中、 $0.5 < x < 2$ 、 $2.5 < y < 4$ ) で表される複合酸化物半導体からなる可視光応答性光触媒を用い、この光触媒の存在下で有害物質に紫外線および可視光線を含む光を照射し、有害物質を分解することを特徴とした有害物質分解除去方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】可視光応答性複合酸化物系光触媒とそれを用いた有害化学物質分解除去方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、酸化ビスマスを含む特定組成の複合酸化物半導体で、太陽光などに含まれる紫外線および可視光線を効率よく吸収する光応答性に優れた光触媒に関する。とりわけ、有害化学物質に対してこれを分解する能力に優れた高活性有害物質分解用光触媒とこの触媒を用いた有害化学物質分解除去方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

20世紀の急激な経済成長がもたらした負の遺産である地球環境問題は、深刻になりつつある。ダイオキシンなどの環境ホルモン物質は勿論のこと、水中や大気中の農薬や悪臭物質、さらには、居住空間でのシックハウス症候群など健康被害の原因になっている化学物質なども人類の安全で、快適な生活を脅かしている。

これらの有害物質の発生を抑え、また既に発生してしまったものについて素早く取り除く技術開発が求められている。

## 【0003】

光触媒は、そのバンドギャップ以上のエネルギーを吸収すると価電子帯からの電子励起によって正孔と電子が生成される。これらは強い酸化、還元力を持つため、周りの化学物質を酸化、あるいは還元することができる。近年、光触媒の応用研究として、光触媒を有害化学物質の分解に使用することが広く検討され、有効な環境浄化材として期待されている。水中や大気中の農薬や悪臭物質などの有機物の分解や触媒を塗布した固体表面のセルフクリーニングなどの応用例が研究、提言されているが、その大部分は二酸化チタンを用いたものである。二酸化チタンはバンドギャップが3.2 eVあるため、400 nmより短い紫外光線の照射下でのみ活性を示す。そのため、現在の応用例としては屋外、もしくは紫外線ランプ存在下のみで実用されている。

## 【0004】

地表に降り注ぐ太陽光は、可視光である波長500 nm付近に放射の最大強度をもっており、波長400～750 nmの可視光領域のエネルギー量は全太陽光の約43%である。一方、波長400 nm以下の紫外線領域では5%にも満たない。従って、太陽光スペクトルを効率よく利用するためには、可視光領域の光に対して触媒活性を有する光触媒の開発が望まれている。

## 【0005】

したがって、上記の応用研究において、可視光が利用できる光触媒を開発し、使用することができればその使用しうる波長領域が広がった分効率が格段に向上すると期待できる。従来の二酸化チタンでは紫外線のない屋内などでの利用が困難であったが、可視光が利用できるようになれば、応用できる市場が大幅に拡大できる。その時重要なのが伝導帯の準位である。酸化物半導体の価電子帯の正孔は酸化能力が非常に強く、水や多くの有機物といった電子供与体を酸化することができる。その時、同時に生成した伝導帯の電子は空気中の酸素を還元することで消費される。つまり、伝導帯準位が酸素の還元準位より負でなくてはならない。

## 【0006】

このような事情の下で、本発明者らの研究グループにおいてもこれまで鋭意研究を重ね、一連の可視光応答性光触媒の開発を行ってきた。そして、その成果の一部についてこれの特許出願してきた（特許文献1～8参照、ただし、特許文献3ないし8はまだ公開前につき公開文献番号未定）。これらの可視光応答性光触媒は太陽光などに含まれる紫外線のみにとどまらず、可視光成分の光に対しても感応し、これまでの紫外光領域に依存してきた光触媒に比し、光エネルギーの利用率は紫外光部分は勿論、可視光部分についても利用可能となったことから、触媒作用は大きく向上し、貢献大なるものがあったが、さらに触

媒設計のしやすい、しかも効率のいいものが求められていることは当然である。とりわけ、有害物質に対して高度に作用し、分解性に優れたものが求められている。

【0007】

- 【特許文献1】特開2003-33661号公報
- 【特許文献2】特開2003-251197号公報
- 【特許文献3】特許願2002-225296号
- 【特許文献4】特許願2003-73294号
- 【特許文献5】特許願2003-73295号
- 【特許文献6】特許願2003-158744号
- 【特許文献7】特許願2003-198814
- 【特許文献8】特許願2004-006018

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らにおいては、上記要請に応えるべくさらに鋭意研究を重ねてきた。すなわち、太陽光などに含まれる紫外線のみにとどまらず、可視光成分も効率よく吸収し、紫外光から可視光領域の広範な領域で活性を示し、有害物質に広い領域の光を照射しても効率よく分解し、有害物質を無害化処理する新規な触媒とこの触媒を使用した有害物質の分解方法を提供すべく研究した。その結果、これまでに提案されてきた一連の光触媒とは組成的に全く異なる新規な触媒を開発することに成功したものである。本発明は、この成功に基づいてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

すなわち、本発明者等においては、鋭意研究した結果、上記の課題は、下記(1)～(3)に記載の手段により解決し、達成することに成功したものである。

【0010】

(1) 一般式(I):  $BaBi_xO_y$  (式中、 $0.5 < x < 2$ 、 $2.5 < y < 4$ ) で表される複合酸化物半導体からなる可視光応答性光触媒。

(2) 前記(1)に記載の複合酸化物半導体からなる有害化学物質分解用光触媒。

(3) 前記(2)に記載の有害化学物質分解用光触媒の存在下、有害化学物質に紫外線および可視光線を含む光を照射することを特徴とする有害化学物質分解除去方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明の一般式(I):  $BaBi_xO_y$  (式中、 $0.5 < x < 2$ 、 $2.5 < y < 4$ ) で表される複合酸化物半導体からなる光触媒は、光応答できる波長領域が上限640nmの可視光まで広がり、これまでの光触媒が、紫外光領域でのみ機能していたことを考えると、有効利用できる波長領域を大きく広げ、その意義は極めて大きい。本発明によれば、可視光エネルギーを利用してアセトアルデヒドの有害化学物質やメチレンブルー等の染料を高効率的に分解できる。また、これらの光触媒を他の化学反応に使用しても一向にかまわない。例えばダイオキシンなどの環境ホルモンや有機物の分解反応、また金属イオンの還元反応に応用することができる。環境浄化などにも大きく寄与できる。以上本発明の複合酸化物半導体光触媒は、光の広い領域に対して活性を有すること如上の通りであり、その特性の故、前示使用例以外にも多様な用途に使われることが期待され、今後その果たす役割は、非常に大きいと考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の光触媒は、バリウムとビスマスの複合酸化物から構成し、その組成を、一般式(I):  $BaBi_xO_y$  (式中、 $0.5 < x < 2$ 、 $2.5 < y < 4$ ) に基づいて設計するものであるが、ここにBi成分についてxを0.5を超え2未満とした理由は、本発明者らが先に出願した特願2003-158744号に記載された発明をさらに精査した結果、

この先行出願で規定した組合せの中、BaとBiとの複合酸化物から成るものは、 $x$ が0.5を超え、2未満でも紫外光領域から可視光領域の広い領域において感応し、光触媒効果があることを知見したものであり、この知見から導き出されたものである。すなわち、本発明者が先に開発した光触媒をさらに発展させた結果得られたものである。なお、 $y$ の値は、 $x$ が前記した範囲に画定することによって自ずと上記範囲に規定される。

#### 【0013】

本発明の複合酸化物半導体からなる光触媒を得るためには、通常の固相反応法、すなわち原料となる各金属成分の酸化物を目的組成の比率で混合し、常圧下空气中で焼成することで合成することができる。昇華し易い原料ではその分を見込み少し多めに加える必要がある。

焼結法以外にも金属アルコキシドや金属塩を原料とした各種ゾルゲル法、共沈法、錯体重合法など様々な方法も用いられる。その中には酸化物前駆体を調製し、焼成することで合成することも含み、本発明はこれらの態様を排除する特段の利用はなく、当然のこととして含むものである。

#### 【0014】

本発明の光触媒の形状は、光を有効に利用するために微粒子で表面積の大きいことが望ましい。固相反応法で調製した酸化物は粒子が大きく表面積が小さいが、ボールミルなどで粉碎を行うことでさらに粒子径を小さくできる。一般には粒子の大きさは10nm～200 $\mu$ m、好ましくは1 $\mu$ m以下である。また微粒子を成型して板状を始め種々の形状に成形し、使用することもできる。他の適宜形状をした担体に担持させて使用することも一つの態様であり、さらには薄膜状にコーティングして使用することもできる。

#### 【0015】

本発明の光触媒は、多くの光触媒反応に応用できる。たとえば有機物の分解の場合、アルコールや農薬、悪臭物質などは一般に電子供与体として働き、正孔によって酸化分解されるとともに、電子によって水素が発生するか、酸素が還元される。反応形態は、有機物を含む水溶液に触媒を懸濁して光照射しても良いし、触媒を基板に固定しても良い。悪臭物質、有害化学物質の分解のように気相反応でも良い。

#### 【0016】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、これらは何れも本発明を容易に理解するための一助として開示するものであり、本発明はこれに限られるものではない。

#### 【0017】

##### 実施例1；

BaBiO<sub>3</sub>を以下に記載する手順によって固相反応法によって合成した。すなわち、BaCO<sub>3</sub>を5.00gとBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を5.914gそれぞれ秤量し、10gのBaBiO<sub>3</sub>に対応する原料混合物を調製した。原料混合物をアルミナるつぽに入れて、大気圧雰囲気下に設置された電気炉中で700℃、5時間保持し予備反応させた後、800℃で12時間焼結した。焼成終了後、この焼成物を乳鉢で10mm以下の大きさに粉碎した。得られた試料の化学組成とその光特性ならびに触媒性能について評価した。その結果、化学組成は、BaBiO<sub>3</sub>で示される組成を有していた。紫外-可視吸収スペクトル測定の結果、本実施例で得られた光触媒は紫外線領域から640nm以上の可視光領域まで吸収を示し、バンドギャップは1.9eV以下と見積もることができ、可視光の応答性を有することが明らかにされた。

合成されたBaBiO<sub>3</sub>を1.5g秤量し、これを用いて837ppmのアセトアルデヒドの分解試験を行った。光源には300WXeランプを用い、光による熱効果を防ぐための冷却水セルを通してから反応セルに照射させた。反応セルとしてはパイレックスガラス（コーニング社の登録商標）製のものを用いた。アセトアルデヒドの分解産物のCO<sub>2</sub>の検出及び定量はガスクロマトグラフィーで行い、CO<sub>2</sub>の発生量からアセトアルデヒドの分解率を計算した。その結果を表1に示す。

その結果、420nmのフィルターを通した可視光照射下でアセトアルデヒドは、僅か36分程度で95%以上が分解されたことがあきらかにされた。

## 【0018】

## 実施例 2 ;

BaBiO<sub>3</sub>光触媒によるアセトアルデヒド分解の光波長依存性を調べた。実施例 1 において Xe ランプの窓に 580 nm より長い光のみを通すカットオフフィルターを挿入し、アセトアルデヒドの光分解反応を行った。

その結果、580 nm のフィルターを通した可視光照射下でも僅か 20 分間で約 60 % のアセトアルデヒドの分解が確認された。

## 【0019】

## 実施例 3 ;

0.3 g の BaBiO<sub>3</sub> を 15.3 mg/l のメチレンブルー水溶液 100 ml に懸濁しメチレンブルーの光分解反応を行った。マグネチックスターラーで攪拌しながら外部から光を照射した。光源には 300 W Xe ランプを用い、反応セルとしてはパイレックスガラス（コーニング社の登録商標）製のものを用いた。

紫外-可視吸収スペクトル測定により、メチレンブルーの光分解による濃度変化を調べた。その結果、420 nm のフィルターを通した可視光照射下で 60 分間でメチレンブルー-メチレンブルーが 90 % 以上分解できたことが判明した。

## 【0020】

以上に記載する実施例においては、前記一般式 BaBi<sub>x</sub>O<sub>y</sub> に対し、x、y を、x = 1、y = 3 の場合に基づいて設計、合成し、これに基づいて本発明の光触媒の作用効果を説明したが、本発明の組成領域は、前述したように x、y は、0.5 < x < 2、2.5 < y < 4 の範囲であり、この範囲であれば有効であることはいうまでもない。

## 【0021】

## 比較例 1 ;

代表的な光触媒である TiO<sub>2</sub> を使用してアセトアルデヒド分解の光波長依存性（360 nm 以上）を調べた。測定に使用した機器は実施例 1 と同じであった。

その結果、20 分間異なる波長の光を照射したところ、360 nm の紫外光で約 50 % 強の活性を示すのが最高で、400 nm 以上の可視光領域へと波長の増加と共に単調に活性を失い、440 nm 以上では全く活性を示さなかった。測定した波長領域すべてで BaBiO<sub>3</sub> での活性に及ばず、両者は際だった対比を示した。これより、この TiO<sub>2</sub> 光触媒は、事実上、可視光照射下においてはアセトアルデヒド分解触媒としては機能しなかった。

## 【0022】

以上の結果を図 1 に示した表にまとめて示す。すなわち、図 1 は、使用された光触媒成分、反応の種類（反応目的）、用いた光源及び波長、光照射時間及び分解率、以上のデータをまとめて示しているものである。この図に示した表によれば、本発明の設計による光触媒は、従来使用されてきた TiO<sub>2</sub> 系触媒に比し、その有害物質としての有機化合物分解能は際だっており、その作用効果が極めて顕著であることを示している。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0023】

本発明は、近年問題となり、また今後地球規模で取り組まなければならない有害物質の低減に対して、光エネルギーそれも可視光領域の光を有効に利用することができるシステムを可能とするもので、その意義は極めて大きい。有害物質に対する規制が厳しくなるにつれ、本発明の意義は増し、産業の健全な発達に寄与し、大いに利用されるものと期待される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0024】

【図 1】 本発明と従来例との作用効果の違いを示す図（表）。

【書類名】図面  
【図1】

光触媒活性性能試験

	使用した触媒	分解反応	使用した光源	照射時間	分解率%
実施例1	BaBiO <sub>3</sub>	アセトアルデヒド 分解	300W Xeランプ (>420nm)	36分	95
実施例2	BaBiO <sub>3</sub>	アセトアルデヒド 分解	300W Xeランプ (>580nm)	20分	60
実施例3	BaBiO <sub>3</sub>	メチレンブルー 分解	300W Xeランプ (>420nm)	60分	90
比較例1	TiO <sub>2</sub>	アセトアルデヒド 分解	300W Xeランプ (>440nm)	20分	0



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】紫外光のみならず可視光領域も利用しうる光触媒を提供し、この触媒を用いて気相または液相中の有害化学物質の分解処理に使用し、これによって、有害物質無害化処理手段を提供しようとするものである。

【解決手段】光触媒成分として、一般式  $BaBi_xO_y$  (式中、 $0.5 < x < 2$ 、 $2.5 < y < 4$ ) で表される複合酸化物半導体からなる光触媒を使用することによって、解決手段とするものである。

【選択図】 図 1

特願 2004-070381

出願人履歴情報

識別番号

[301023238]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004593

International filing date: 09 March 2005 (09.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-070381  
Filing date: 12 March 2004 (12.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse